

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-244212

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 3 F 1/08			G 0 3 F 1/08	A
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 P 5 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-54795	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月12日	(72) 発明者	伊藤 勉人 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大 日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	三上 豪一 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大 日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	毛利 弘 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大 日本印刷株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 荻野 弘 (外7名)

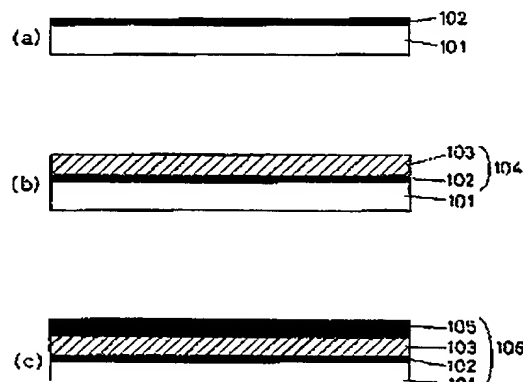
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハーフトーン位相シフトフォトマスク及びハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク

(57) 【要約】

【課題】 ハーフトーン位相シフト膜をクロム系の多層膜により構成する場合に、その上に形成する遮光膜をウェットエッチングによりパターンニングする際に、ハーフトーン位相シフト膜中の層がエッチングされるのを防ぐ。

【解決手段】 透明基板101と、その上に形成される全ての層102、103に少なくともクロム原子とフッ素原子とを含む多層のハーフトーン位相シフト膜104と、さらにその上に形成されるフッ素原子を實質的に含まないクロム膜からなる遮光膜105とを有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク、及び、これ



(2)

特開平9-244212

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に多層膜からなるハーフトーン位相シフト膜のパターンを有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、

前記ハーフトーン位相シフト膜を構成する全ての層が、少なくともクロム原子とフッ素原子とを含む膜からなることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項2】 請求項1記載のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、

前記ハーフトーン位相シフト膜の第1のパターン上に、実質的にフッ素原子を含まない遮光膜からなる第2のパターンが形成されていることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項3】 請求項2記載のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、

前記遮光膜がクロム膜からなることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項4】 透明基板上に多層膜からなるハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクにおいて、

前記ハーフトーン位相シフト膜を構成する全ての層が、少なくともクロム原子とフッ素原子とを含む膜からなることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク。

【請求項5】 請求項4記載のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクにおいて、

前記ハーフトーン位相シフト膜上に、実質的にフッ素原子を含まない遮光膜が形成されていることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク。

【請求項6】 請求項5記載のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクにおいて、

前記遮光膜がクロム膜からなることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LSI製造等のリソグラフィ工程に用いられるフォトマスク及びこれを製造するために用いられるフォトマスク用ブランクの中、特に、微細パターンのリソグラフィ工程に用いられるハーフトーン位相シフトフォトマスク及びこれを製造するために用いられるハーフトーン位相シフト

であることから、実用化が迫りつつある。

【0003】ハーフトーン位相シフトフォトマスクには、ステッパー露光時の隣接するショット同士が重なり露光されるいわゆる多重露光領域でのレジストの感光を防ぐために、パターン周辺部に遮光領域を形成する必要がある。この遮光領域を形成するために、上記のクロム原子とフッ素原子とを含むハーフトーン位相シフト膜に、従来のフォトマスクと同じクロム膜を形成し、これを上記遮光領域だけに残るように製版するという方法が提案されている。ここで、従来のフォトマスクのクロム膜は、露光光に対して十分な遮光性能がある。

【0004】クロム膜は、通常、ウェットエッチング、ドライエッチングとの両方が可能である。ウェットエッチングは、硝酸セリウム系のエッチャントを用い、ドライエッチングは、塩素系ガスと酸素系ガスとの混合ガスのプラズマ中に曝すことによる。ところが、クロム膜にフッ素原子が導入されると、上述のウェットエッチャントによるエッチングレートが低下し、ある程度以上の含有量に達すると、全くエッチングされなくなる。一方、ドライエッチングに関しては、膜中にフッ素原子を含んでいても殆どエッチングレートを落とすことなくエッチングすることが可能である。

【0005】そこで、このようなエッチングの特性を拘らず、以下のように多重露光領域用の遮光膜を形成する方法が考えられる。透明基板上に、クロム原子とフッ素原子とを主体とする膜を含むハーフトーン位相シフト膜を形成し、この上に重ねてフッ素を含まないクロム遮光膜を形成する。さらに、この上にレジストをコーティングし、通常の電子線描画装置によりレジストパターンを形成する。この後、塩素系ガスと酸素系ガスとによるドライエッチングを行うことにより、ハーフトーン位相シフト膜とクロム遮光膜とを一気にエッチングする。この際、塩素系ガスと酸素系ガスとによるドライエッチングは、透明基板として多く使われる合成石英をエッチングしない。このエッチング終了後、残ったレジストを除去し、綺麗に洗浄した後、再度レジストコーティングを行い、多重露光領域を残すようレジストをパターンニングする。その後、ウェットエッチングによりクロム遮光膜をパターンニングすると、上述の通りハーフトーン位相シフト膜はエッチングされないため、クロム遮光膜だけがパターンニングされる。これにより、多重露光領域をクロム膜で遮光したハーフトーン位相シフトフォトマスクが得られる。

(3)

特開平9-244212

3

(2) 膜の導電性が低く、電子線描画時にチャージアップが生じ、精度良いパターンが描けなくなる、(3) 検査波長での透過率が高く、高感度な検査ができない、という問題があるためである。このような問題は、(1) と(3)は、露光波長から検査波長まで透過率が全体的に低い層と全体的に高い層との組合せを用いることで、また、(2)については、導電性の高い層を多層構造の中に含めることで解決できる。

【0007】具体的には、フッ素を十分に含有していて透過率が高く、しかし、導電性の低い層と、フッ素を全く含まないクロム膜の層とを積層したハーフトーン位相シフト膜を利用するのが一般的であった。ここで、クロム膜は、高い導電性を有し、かつ、露光波長から検査波長までの広い波長域で透過率が低いために、上述の問題を回避することが可能であった。

【0008】ところが、上述の多重露光領域にクロム遮光膜を形成する方法を適用した場合、2層目のウェットエッチングの際に、パターンエッジで露出しているフッ素原子を含まないクロム層もエッチングされてしまうという問題があった。すなわち、ドライエッチングで垂直で理想的なパターンエッジ断面を形成しても、ウェットエッチングでフッ素を含まない層がエッチングされてしまい、サイドエッチが入った断面になってしまう。

【0009】ハーフトーン位相シフトリソグラフィでは、パターン端での残り領域と除去領域との位相差が180°になることが重要であるが、このようなサイドエッチはパターン端での位相差を狂わせ、ハーフトーン位相シフトフォトマスクの特性を著しく損ねてしまうという問題があった。

【0010】本発明は従来技術のこのような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、ハーフトーン位相シフト膜をクロム系の多層膜により構成する場合に、その上に形成する遮光膜をウェットエッチングによりパターンニングする際に、ハーフトーン位相シフト膜中の層がエッチングされるのを防ぐことである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明において、上記目的を達成するために、ハーフトーン位相シフト膜を構成する全ての層にフッ素原子を導入することにより、多重露光領域にクロム遮光膜を形成する際のウェットエッチング工程でハーフトーン位相シフト膜中の層がエッチングされてしまうことを防いでいる。すなわち、従来法の\*

4

\*クロム系の多層膜で構成されたハーフトーン位相シフト膜中のクロム膜もフッ素を含むクロム系膜で置き換えられているものである。

【0012】ところで、フッ素原子を含有するクロム膜の場合、膜の透過率スペクトルや導電性は、フッ素含有量により調整でき、一般的に、フッ素を多く含むほど透過率が高くなり、導電性が低くなる。この際、フッ素原子を全く含まないクロム膜が、露光波長から検査波長までの波長域で透過率が最も低く、かつ、導電性が最も高いことから、従来、フッ素原子を全く含まないクロム膜を多層膜の1つの層に用いるのが通例であった。

【0013】そこで、本発明において、クロム膜中へフッ素原子の含有が透過率、導電性、及び、エッチング特性にどのような影響を及ぼすかを明らかにした結果、フッ素の含有量をコントロールすることによって、碲セリウム系のエッチング液によるウェットエッチングに対して十分な耐性を有し、かつ、露光波長から検査波長へかけての波長範囲で透過率が低く、さらに、高い導電性を兼ね備えた膜を得ることにより、(1)透過率の調整が容易で、(2)十分な導電性を有し、電子線描画時にチャージアップが生じることがなく、また、(3)検査波長での透過率が十分に低いハーフトーン位相シフト膜が得られた。

【0014】一般的に、フッ素原子を含むクロム膜は、スパッタリング法により成膜される。これは、従来型のクロムマスクのブランク製造の装置・技術がそのまま用いられるからである。具体的には、金属クロムをターゲットとして、ArガスとCF<sub>4</sub>ガスとの混合ガスによる反応性スパッタリングにより、高精度用フォトマスクブランクに要求される特性を十分に満たすことができることが知られている。ここで、膜中に取り込まれるフッ素はCF<sub>4</sub>ガスより供給される。

【0015】以下に、反応性スパッタリングの際のガスの混合比を変えたときの、露光光の透過率、導電性、及び、ウェットエッチング特性を示す。ここでは、平行平板型電極を有する直流型マグネトロンスパッター装置で、圧力、DC電流を一定に保ったまま、ガス流量を変え、以下の5通りの膜を成膜した。ここで、サンプルは、特開平7-110572号で示されたハーフトーン位相シフト膜の一般的な成膜条件である。なお、圧力は5.0mTorr、電流値は4Aである。

【0016】

(4)

特開平9-244212

5

5

抗、及び、硝酸セリウム系のクロムエッチャント（インクテック社製MR-E S）でのエッチングレートを示す。248 nmは、次世代リソグラフィの光源であるKrFエキシマレーザーの波長であり、488 nmは、代表的なフォトリソの欠陥検査装置の検査光であるアルゴンレーザーの波長である。また、ここにおいて、各\*

\*サンプルの膜厚は、凡そ120～130 nmであるが、これは評価用のものであり、実際にハーフトーン位相シフト膜の1つの層として使う場合は、これよりも薄くなる。  
【0018】

サンプル番号	①	②	③	④	⑤
膜厚	120 nm	121 nm	131 nm	130 nm	127 nm
透過率 (248 nm)	19.30%	0.04%	0 %	0 %	0 %
透過率 (488 nm)	64.17%	1.41%	0 %	0 %	0 %
シート抵抗 ( $\Omega \cdot \text{square}$ )	$\infty$	240	27	14	4
ウェットエッチング レート (nm/sec)	0	0.19	1.25	1.74	3.02

【0019】なお、ここで、膜厚、透過率、及び、シート抵抗は、それぞれ針式表面粗さ計DEKTAK8000（SLOAN社製）、可視紫外分光光度計HP8450A（Hewlett Packard社製）、4探針式の抵抗計LorestaFP（三菱電機（株）製）を用いて測定している。

【0020】また、上述のサンプルのXPS（X線光電子分光法）分析により、サンプル①～④ではフッ素が膜中に含まれることが確認されている。具体的には、サンプル①については、クロム原子100に対し約200、サンプル②では、同じく約33であることが確認されたが、サンプル③及び④については微量であり、その存在は認められるものの、定量は不可能であった。一方、スパッタリング中にCF<sub>4</sub>ガスを全く流さないサンプル⑤の膜中からはフッ素は全く検出されなかった。

【0021】上記の結果から分かる通り、膜中にごく僅かな量のフッ素原子しか含まないサンプル③、④は、全くフッ素を含まないサンプル⑤に比べ、クロムエッチャントに対するエッチレートは小さくなること、一方で、露光光・検査光に対する透過率及びシート抵抗は、フッ

素含有量が十分に低い、という特徴を維持したまま、このハーフトーン位相シフト膜上に形成されるクロム膜からなる遮光膜を硝酸セリウム系のウェットエッチャントによりパターンニングする際に、エッチャントにより侵されない、垂直な断面が得られる。

【0023】ところで、上述のように、サンプル③、④は、XPS分析により膜中にフッ素原子が含まれることは確認されたが、その定量は困難であった。したがって、本発明において、上述の特性を引き出すために必要なフッ素含有量を特定できるには至らなかった。

【0024】以上から明らかなように、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスクは、透明基板上に多層膜からなるハーフトーン位相シフト膜のパターンを有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜を構成する全ての層が、少なくともクロム原子とフッ素原子とを含む膜からなることを特徴とするものである。

【0025】この場合、ハーフトーン位相シフト膜の第1のパターン上に、実質的にフッ素原子を含まない遮光膜からなる第2のパターンを形成するのが望ましく、4の場合、遮光膜はクロム膜からなることが望ましい。

(5)

特開平9-244212

7

8

に、実質的にフッ素原子を含まない遮光膜を形成するのが望ましく、その場合、遮光膜はクロム膜からなることが望ましい。

【0028】本発明においては、ハーフトーン位相シフトフォトマスクを構成する全ての層が、少なくともクロム原子とフッ素原子とを含む膜からなるので、(1)透過率の調整が容易で、(2)十分な導電性を有し、電子線描画時にチャージアップが生じることがなく、また、(3)検査波長での透過率が十分に低い、という特徴を持つクロム系多層構造のハーフトーン位相シフトフォトマスクであり、かつ、遮光領域を形成するための膜をウェットエッチング法により容易にパターンニング可能なクロム膜から形成できるものである。そして、このとき、多層構造のハーフトーン位相シフト膜を構成する全ての膜はウェットエッチングにより侵されず、断面を垂直にすることができるとのである。

【0029】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク及びハーフトーン位相シフトフォトマスクの実施例について説明する。

【実施例1】以下に、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクの実施例を図1に従って説明する。なお、ここでは、露光波長を248nm (KrFエキシマレーザーリソグラフィ)とする。また、ここで、ハーフトーン位相シフト膜は、2層から構成されている。

【0030】図1(a)に示すように、6インチ角、0.25インチ厚のフォトマスク用合成石英基板101上に、以下に示す条件により、ハーフトーン位相シフト膜を構成する第1層102を成膜した。なお、膜厚は約15nmであった。

【0031】

成膜方式 : 反応性直流マグネトロンスパッター法  
ターゲット : 金属クロム  
成膜ガス : アルゴン (50sccm) + CF<sub>4</sub> (6sccm)

成膜圧力 : 5.0mTorr

電流 : 4.0A

次に、図1(b)に示すように、この第1層102上に以下の条件でハーフトーン位相シフト膜を構成する第2層103を成膜した。なお、ここで、第1層102と第2層103とでは、成膜時に流すガス流量だけが異なる

電流 : 4.0A

これにより、2層構造のハーフトーン位相シフト膜104を有する本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクを得た。なお、このブランクの波長248nmでの透過率をHewlett Packard社製可視紫外分光光度計HP8450Aで測定したところ、エアリーファレンスで8.3%であった。

【0033】続いて、図1(c)に示すように、このブランクの上に以下の条件で遮光膜用のクロム膜105を形成した。この遮光膜105の厚さは約80nmであった。なお、この遮光膜105もスパッターガスを変えただけで成膜できるため、必要に応じて上記ハーフトーン位相シフト膜と同じ成膜装置で続けて成膜することもできる。

【0034】

成膜方式 : 直流マグネトロンスパッター法

ターゲット : 金属クロム

成膜ガス : アルゴン (50sccm)

成膜圧力 : 5.0mTorr

電流 : 4.0A

以上により、遮光膜付きの本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク106を得た。

【0035】【実施例2】次に、実施例1で得られたハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクを使って、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスクを製造する実施例を図2、図3に従って説明する。図2

(a)に示すように、図1(c)で得た遮光膜付きの本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク201(106)上に、市販の電子線レジスト204をスピンコート法により塗布した。レジスト厚は約50nmとした。続いて、図2(b)に示すように、常用電子線描画装置によりパターン描画を行い、現像後レジストパターン205を得た。次に、このレジストパターン205をマスクとし、以下の条件でエッチングを行った。

【0036】

エッチング方式 : 反応性イオンエッチング法

エッチングガス : CH<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, (35sccm) + O<sub>2</sub>, (53sccm)

エッチング圧力 : 0.25Torr

投入電力 : RF250W

ここで、ハーフトーン位相シフト膜202と遮光膜203

(5)

特開平9-244212

9

10

【0037】さらに次に、図3(a)に示すように、この上に再度電子線レジスト206を塗布し、次いで、図3(b)に示すように、マスク上のパターン領域の外側だけを残し、パターン領域のレジストが除去されるように露光、現像し、第2のレジストパターン207を得た。次に、市販のクロムウェットエッチャント(例えば、インクテック社製MR-ES)を用い、レジストパターン207より露出されている部分のクロム膜211を除去した。ここで、露出されたクロム膜211からなる遮光膜は完全に除去されるが、ハーフトーン位相シフト膜212は全くエッチングされない。ウェットエッチング後、不要なレジストを除去することにより、図3(c)に示すように、パターン領域以外をクロム遮光膜により覆われた本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク208を得た。

【0038】なお、このハーフトーン位相シフトフォトマスク208は、遮光膜が除去された部分の波長248nmにおける透過率を上記Hewlett Packard社製可視紫外分光光度計HP8450Aで測定したところ、エアレファレンスで8.2%であった。また、このハーフトーン位相シフトフォトマスク208は、品質、耐久性等全て実用に耐え得るものであった。

【0039】以上、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク、及び、ハーフトーン位相シフトフォトマスクの原理とそれらの実施例について説明してきたが、本発明はこれらに限定されず種々の変形が可能である。

【0040】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明は、ハーフトーン位相シフトフォトマスクを構成する全ての層が、少なくともクロム原子とフッ素原子とを含む膜からなるので、(1)透過率の調整が容易で、(2)十分な導電性を有し、電子線描画時にチャージアップが生じることがなく、また、(3)検査波長での透過率が十分に低い、という特徴を持つクロム系多層構造のハーフトーン位相シフトフォトマスクであり、かつ、遮光領域を形成するための膜をウェットエッチング法により容

易にパターンニング可能なクロム膜から形成できるものがある。そして、このとき、多層構造のハーフトーン位相シフト膜を構成する全ての膜はウェットエッチングにより侵されず、断面を垂直にすることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による実施例1のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクを製造するための工程を説明するための図である。

【図2】本発明による実施例2のハーフトーン位相シフトフォトマスクを製造するための工程の前半を説明するための図である。

【図3】本発明による実施例2のハーフトーン位相シフトフォトマスクを製造するための工程の後半を説明するための図である。

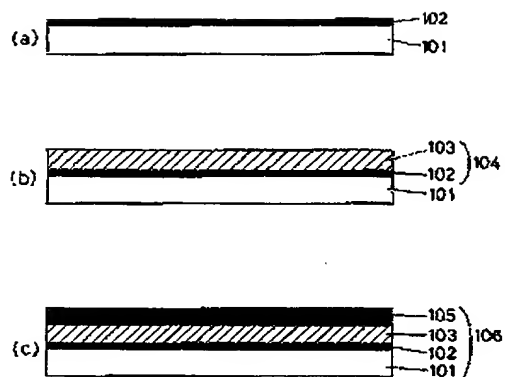
【符号の説明】

101…合成石英基板  
102…ハーフトーン位相シフト膜を構成する第1層  
103…ハーフトーン位相シフト膜を構成する第2層  
104…2層構造のハーフトーン位相シフト膜  
105…遮光膜用のクロム膜  
106…遮光膜付きハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク  
201…遮光膜付きハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク  
202…ハーフトーン位相シフト膜  
203…遮光膜  
204…電子線レジスト  
205…レジストパターン  
206…電子線レジスト  
207…レジストパターン  
208…ハーフトーン位相シフトフォトマスク  
209…レジストパターン  
210…遮光膜とハーフトーン位相シフト膜とが重なったパターン  
211…クロム膜  
212…ハーフトーン位相シフト膜

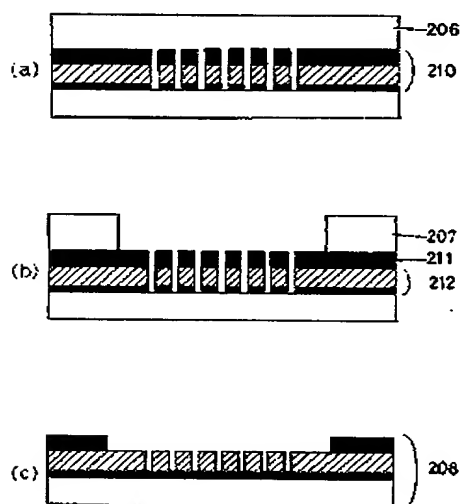
(7)

特開平 9-244212

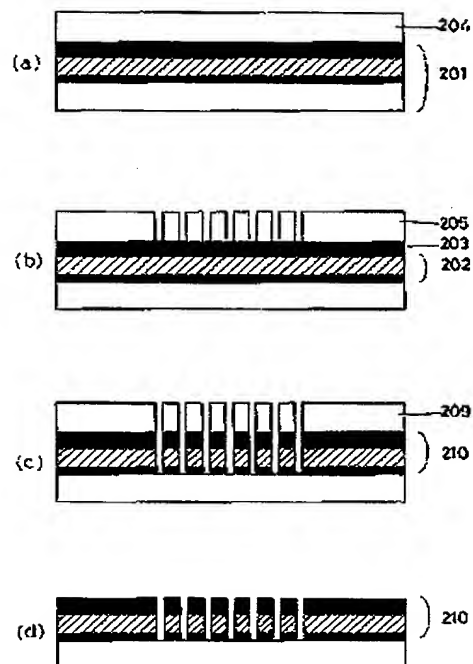
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 横山寿文  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号大  
アキタビルディング株式会社

(72)発明者 宮下裕之  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号ア  
キタビルディング株式会社

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the blank for halftone phase shift photo masks used in order to manufacture the halftone phase shift photo mask and this which are especially used for the lithography process of a detailed pattern in the blank for photo masks used in order to manufacture the photo mask and this which are used for lithography processes, such as LSI manufacture.

[0002]

[Description of the Prior Art] the chromium mask which is the conventional photo mask since the halftone phase shift film containing the film which makes a subject the chromium atom shown in JP,7-110572,A and a fluorine atom has permeability sufficient to the far-ultraviolet region which is the exposure wavelength of the lithography after 64MDRAM and makes the chromium atom the subject, and abbreviation -- since it can manufacture at the same process, utilization is starting

[0003] In order for the shots by which a halftone phase shift photo mask is adjoined at the time of stepper exposure to prevent sensitization of the so-called resist in the multiplex exposure field exposed in piles, it is necessary to form a shading field in a pattern periphery. In order to form this shading field, the same chromium film as the conventional photo mask is formed on the halftone phase shift film containing an above-mentioned chromium atom and an above-mentioned fluorine atom, and the method of engraving this so that it may remain only in the above-mentioned shading field is proposed. Here, the chromium film of the conventional photo mask has sufficient shading performance to exposure light.

[0004] Both wet etching and dry etching are usually possible for a chromium film. wet etching -- the etchant of a cerium-nitrate system -- using -- dry etching -- the inside of the plasma of the mixed gas of chlorine-based gas and oxygen system gas -- \*\*\*\* -- it is based on things However, if the etching rate by above-mentioned wet etchant will fall if a fluorine atom is introduced into a chromium film, and the above content is reached to some extent, it no longer \*\*\*\*\*s at all. It is possible to \*\*\*\*\* on the other hand, without almost dropping an etching rate about dry etching, even if the fluorine atom is included in the film.

[0005] Then, taking advantage of the property of such etching, how to form the shading film for multiplex exposure fields as follows can be considered. On a transparent substrate, the halftone phase shift film containing the film which makes a chromium atom and a fluorine atom a subject is formed, and the chromium shading film which does not contain a fluorine in piles on this is formed. Furthermore, on this, a resist is coated and a resist pattern is formed with usual electron-beam-lithography equipment. Then, a halftone phase shift film and a chromium shading film are \*\*\*\*\*ed at a stretch by performing dry etching by chlorine-based gas and oxygen system gas. Under the present circumstances, the dry etching by chlorine-based gas and oxygen system gas does not \*\*\*\*\* the synthetic quartz used as a transparent substrate. [ many ] After removing the resist which remained after this etching end and washing finely, resist coating is performed again, and patterning of the resist is carried out so that it may leave a multiplex exposure field. Then, as above-mentioned, if patterning of the chromium shading film is carried out by wet etching, since it does not \*\*\*\*\*s, as for a halftone phase shift film, patterning only of the chromium shading film will be carried out. Thereby, the halftone phase shift photo mask which shaded the multiplex exposure field by the chromium film is obtained.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, it is common to form a halftone phase shift film by the multilayer of a chromium system as the practical halftone phase shift photo mask was shown in JP,7-110572,A. This is because there is a problem that the conductivity of (2) films with difficult adjustment of (1) permeability is low, a charge up arises at the time of an electron beam lithography, the permeability in (3) inspection wavelength it becomes impossible to draw an accurate pattern is high, and high sensitivity inspection cannot be performed, when a halftone phase shift film is formed by the monolayer. Such a problem is that permeability uses the combination of a layer low on the whole and a layer high on the whole from exposure wavelength to



inspection wavelength, and can solve (1) and (3) by including a conductive high layer into multilayer structure about (2).

[0007] It was common to fully have contained the fluorine and to specifically, have used the halftone phase shift film which carried out the laminating of a conductive low layer with high however permeability and the layer of the chromium film which does not contain a fluorine at all. It has high conductivity, and since permeability is low, a chromium film can avoid an above-mentioned problem here in the large wavelength region from exposure wavelength to inspection wavelength.

[0008] However, when adapted in the method of forming a chromium shading film in an above-mentioned multiplex exposure field, the chromium layer which does not contain the fluorine atom exposed with the pattern edge in the case of the wet etching of a two-layer eye also had the problem of \*\*\*\*\*ing. That is, even if it forms a pattern edge cross section perpendicular at dry etching, and ideal, it will \*\*\*\*\* and the layer which does not contain a fluorine by wet etching will become a cross section containing side etch.

[0009] In the halftone phase shift lithography, although the phase contrast of the remaining field in a pattern edge and a removal field was important for 180 degrees as for the bird clapper, such side etch put the phase contrast in a pattern edge out of order, and had the problem of spoiling the property of a halftone phase shift photo mask remarkably.

[0010] this invention is made in view of such a trouble of the conventional technology, and when the multilayer of a chromium system constitutes a halftone phase shift film, in case the purpose carries out putter NINNIGU of the shading film formed on it by wet etching, it is that the layer in a halftone phase shift film prevents \*\*\*\*\*ing.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In this invention, in order to attain the above-mentioned purpose, the layer in a halftone phase shift film has prevented \*\*\*\*\*ing at the wet etching process at the time of forming a chromium shading film in a multiplex exposure field by introducing a fluorine atom into all the layers that constitute a halftone phase shift film. That is, the chromium film in the halftone phase shift film which consisted of multilayers of the chromium system of a conventional method is also replaced by the chromium system film containing a fluorine.

[0012] By the way, in the case of the chromium film containing a fluorine atom, a fluorine content can adjust a membranous permeability spectrum and membranous conductivity, generally, permeability becomes high, so that many fluorines are included, and conductivity becomes low. Under the present circumstances, since the chromium film which does not contain a fluorine atom at all had the lowest permeability in the wavelength region from exposure wavelength to inspection wavelength and conductivity was the highest, usually used for one layer of a multilayer conventionally the chromium film which does not contain a fluorine atom at all.

[0013] As a result of showing clearly what influence content of the fluorine atom to the inside of a chromium film has on permeability, conductivity, and an etching property in this invention, then, by controlling the content of a fluorine By obtaining the film which permeability was low in the wavelength range which has sufficient resistance to the wet etching by the etching reagent of a cerium-nitrate system, and is applied to inspection wavelength from exposure wavelength, and has still higher conductivity (1) -- adjustment of permeability -- easy -- (2) -- it has sufficient conductivity, and a charge up did not arise at the time of an electron beam lithography, and the halftone phase shift film with the permeability low enough in (3) inspection wavelength was obtained

[0014] Generally, the chromium film containing a fluorine atom is formed by the sputtering method. This is because the equipment and technology of blank manufacture of the chromium mask of a conventional type can apply as it is. Specifically, they are Ar gas and CF<sub>4</sub>, using metal chromium as a target. It is known that the property required of the photo-mask blank for highly precise can fully be fulfilled by reactive sputtering by mixed gas with gas. Here, the fluorine incorporated in a film is CF<sub>4</sub>. It is supplied from gas.

[0015] The permeability of exposure light when changing the mixing ratio of the gas in the case of reactive sputtering into below, conductivity, and a wet etching property are shown. Here, with the flowed-in one direction type magnetron-sputtering equipment which has an parallel monotonous type electrode, keeping a pressure and DC current constant, the quantity of gas flow was changed and five kinds of following films were formed. Here, sample \*\*s are the general membrane formation conditions of the halftone phase shift film shown by JP,7-110572,A. In addition, pressures are 5.0mTorr(s) and current value is 4A.

[0016]

サンプル番号	①	②	③	④	⑤
A r	5 0 sccm	5 0 sccm	5 0 sccm	5 0 sccm	5 0 sccm
C F <sub>4</sub>	2 4 sccm	1 2 sccm	6 sccm	3 sccm	0 sccm

[0017] The etching rate in the thickness of each above-mentioned sample \*\* - \*\*, the wavelength of 248nm and the permeability in 488nm, sheet resistance, and the chromium etchant (MR-ES by the ink tech company) of a cerium-nitrate system is shown in the next table. 248nm is the wavelength of the KrF excimer laser which is the light source of next-generation lithography, and 488nm is the wavelength of the argon laser which is the inspection light of the defective test equipment of a typical photo mask. Moreover, in here, although the thickness of each sample is about 120-130nm, this is for evaluation, and when actually using as one layer of a halftone phase shift film, it becomes thinner than this.

[0018]

サンプル番号	①	②	③	④	⑤
膜厚	1 2 0 nm	1 2 1 nm	1 3 1 nm	1 3 0 nm	1 2 7 nm
透過率 (2 4 8 nm)	19.30%	0.04%	0 %	0 %	0 %
透過率 (4 8 8 nm)	64.17%	1.41%	0 %	0 %	0 %
シート抵抗 ( $\Omega \cdot \text{square}$ )	$\infty$	2 4 0	2 7	1 4	4
ウェットエッチング レート (nm/sec)	0	0. 1 9	1. 2 5	1. 7 4	3. 0 2

[0019] In addition, thickness, permeability, and sheet resistance are measured here using the ohm-meter LorestaFP (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. make) of the sensing-pin formula surface roughness meter DEKTAK8000 (product made from SLOAN), visible ultraviolet spectrophotometer HP8450A (product made from Hewlett Packard), and 4 probe formulas, respectively.

[0020] Moreover, it is checked by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) analysis of an above-mentioned sample in sample \*\*. \*\* that a fluorine is contained in a film. Although it was specifically checked by about 200 sample \*\* to the chromium atom 100 about sample \*\* that it is similarly about 33, about sample \*\* and \*\*, it was a minute amount, and the fixed quantity was impossible although the existence was accepted. On the other hand, it is CF<sub>4</sub> during sputtering. The fluorine was not detected at all out of the film of sample \*\* which does not pass gas at all.

[0021] Compared with sample \*\* in which sample \*\* which contains only the fluorine atom of very few amounts in a film, and \*\* do not contain a fluorine at all, the dirty rates to chromium etchant are a bird clapper and one side small, and \*\*\*\* which does not contain a fluorine understands that the permeability and sheet resistance to exposure light and inspection light are low as the above-mentioned result shows. Moreover, the property of the dry etching of these samples did not change with the phase-shifter film represented by sample \*\*.

[0022] Therefore, the halftone phase shift photo mask which uses the multilayer containing sample \*\* or \*\* as a halftone phase shift film (1) -- adjustment of permeability -- easy -- (2), while it has sufficient conductivity, and a charge up did not arise at the time of an electron beam lithography and the permeability in (3) inspection wavelength had fully maintained the feature of a low In case patterning of the shading film which consists of a chromium film formed on this halftone phase shift film is carried out by the wet etchant of a cerium-nitrate system, the perpendicular cross section which is not invaded by etchant is obtained.

[0023] By the way, as mentioned above, although it was checked that a fluorine atom contains sample \*\* and \*\*

in a film by XPS analysis, the fixed quantity was difficult. Therefore, in this invention, it was not able to come to specify a fluorine content required in order to pull out an above-mentioned property.

[0024] As mentioned above, the halftone phase shift photo mask of this invention is characterized by the bird clapper in the halftone phase shift photo mask which has the pattern of the halftone phase shift film which consists of a multilayer on a transparent substrate from the film with which all the layers that constitute the aforementioned halftone phase shift film contain a chromium atom and a fluorine atom at least so that clearly.

[0025] In this case, it is desirable to form the 2nd pattern which consists of a shading film which does not contain a fluorine atom substantially on the 1st [ of a halftone phase shift film ] pattern, and a shading film has a desirable bird clapper from a chromium film in that case.

[0026] Moreover, the blank for halftone phase shift photo masks of this invention is characterized by the bird clapper in the blank for halftone phase shift photo masks which has the halftone phase shift film which consists of a multilayer on a transparent substrate from the film with which all the layers that constitute the aforementioned halftone phase shift film contain a chromium atom and a fluorine atom at least.

[0027] In this case, it is desirable to form the shading film which does not contain a fluorine atom substantially on a halftone phase shift film, and a shading film has a desirable bird clapper from a chromium film in that case.

[0028] Since all the layers that constitute a halftone phase shift photo mask consist of a film which contains a chromium atom and a fluorine atom at least in this invention Have sufficient conductivity and a charge up does not arise at the time of an electron beam lithography. (1) -- adjustment of permeability -- easy -- (2) -- Moreover, it is the halftone phase shift photo mask of chromium system multilayer structure with the feature that the permeability in (3) inspection wavelength is low enough, and the film for forming a shading field can be easily formed by the wet etching method from the chromium film in which patterning is possible. And at this time, no films which constitute the halftone phase shift film of multilayer structure are invaded by wet etching, but can make a cross section perpendicular.

[0029]

[Embodiments of the Invention] Below, the example of the blank for halftone phase shift photo masks of this invention and a halftone phase shift photo mask is explained.

[Example 1] Below, the example of the blank for halftone phase shift photo masks of this invention is explained according to drawing 1 . In addition, exposure wavelength is set to 248nm (KrF excimer laser lithography) here. Moreover, the halftone phase shift film consists of two-layer here.

[0030] as shown in drawing 1 (a), the conditions shown below on 6 inch an angle and the 0.25 inch synthetic quartz substrate 101 for photo masks of \*\* constitute a halftone phase shift film -- 102 [ layer / 1st ] was formed In addition, thickness was about 15nm.

[0031]

Membrane formation method : The reactant direct-current magnetron-sputtering method target: Metal chromium  
membrane formation gas : Argon (50sccm) +CF<sub>4</sub> (6sccm)

membrane formation pressure : 5.0mTorr current : as shown in 4.0A, next drawing 1 (b), a halftone phase shift film consists of the following conditions on this 1st layer 102 -- 103 [ layer / 2nd ] was formed In addition, the 1st layer, since 102 differs only from the quantity of gas flow passed by 103 at the time of membrane formation, the 2nd layer can form membranes continuously here by the same sputtering system. Moreover, the 2nd layer of the thickness of 103 was about 155nm here.

[0032]

Membrane formation method : The reactant direct-current magnetron-sputtering method target: Metal chromium  
membrane formation gas : Argon (50sccm) +CF<sub>4</sub> (24sccm)

membrane formation pressure : 5.0mTorr current : 4.0A -- this obtained the blank for halftone phase shift photo masks of this invention which has the halftone phase shift film 104 of two-layer structure In addition, it is Hewlett about permeability with a blank wavelength [ this ] of 248nm. When measured by visible [ made from Packard ] ultraviolet spectrophotometer HP8450A, it was 8.3% in the air reference.

[0033] Then, as shown in drawing 1 (c), the chromium film 105 for shading films was formed on the following conditions on this blank. The thickness of this shading film 105 was about 80nm. In addition, since this shading film 105 can also be formed only by changing spatter gas, membranes can also be continuously formed if needed with the same membrane formation equipment as the above-mentioned halftone phase shift film.

[0034]

Membrane formation method : The direct-current magnetron-sputtering method target: Metal chromium  
membrane formation gas : Argon (50sccm)

Membrane formation pressure : 5.0mTorr current : The blank 106 for halftone phase shift photo masks of this invention with a shading film was obtained more than by 4.0A.

[0035] [Example 2] Next, the example which produces the halftone phase shift photo mask of this invention is

explained according to drawing 2 and drawing 3 using the blank for halftone phase shift photo masks obtained in the example 1. As shown in drawing 2 (a), the commercial electron beam resist 204 was applied by the spin coat method on the blank 201 (106) for halftone phase shift photo masks of this invention with a shading film obtained by drawing 1 (c). Resist \*\* could be about 500nm. Then, as shown in drawing 2 (b), electron-beam-lithography equipment in ordinary use performed pattern drawing, and the resist pattern 205 after development was obtained. Next, this resist pattern 205 was used as the mask, and it etched on condition that the following.

[0036]

etching method: -- reactive-ion-etching method etching gas: -- CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>+(35sccm) O<sub>2</sub> (53sccm)

etching pressure: -- 0.25Torr injection power : RF250W -- here, since both the halftone phase shift film 202 and the shading film 203 \*\*\*\*\* similarly, it is shown in drawing 2 (c) -- as -- abbreviation -- the pattern 210 with which the shading film with a perpendicular pattern and the halftone phase shift film lapped was obtained. Moreover, on this condition, since it does not \*\*\*\*\* , most synthetic quartz used for a substrate can also make control of a phase angle precise. Then, as it exfoliated and the unnecessary resist pattern 209 was shown in drawing 2 (d), the pattern 210 of a shading film and a halftone phase shift film was obtained.

[0037] Furthermore, next, as shown in drawing 3 (a), the electron beam resist 206 was again applied on this, it left only the outside of the pattern space on a mask, and negatives were exposed and developed so that the resist of a pattern space might be removed, and, subsequently to drawing 3 (b), the 2nd resist pattern 207 was obtained so that it might be shown. Next, the chromium film 211 of a portion exposed from the resist pattern 207 was removed using commercial chromium wet etchant (for example, MR-ES by the ink tech company). Here, although the shading film which consists of an exposed chromium film 211 is removed completely, the halftone phase shift film 212 does not \*\*\*\*\* at all. After wet etching, by removing an unnecessary resist, as shown in drawing 3 (c), the halftone phase shift photo mask 208 of this invention covered with the chromium shading film except the pattern space was obtained.

[0038] In addition, this halftone phase shift photo mask 208 is Above Hewlett about the permeability in the wavelength of 248nm of the portion from which the shading film was removed. When measured by visible [ made from Packard ] ultraviolet spectrophotometer HP8450A, it was 8.2% in the air reference. Moreover, this halftone phase shift photo mask 208 was things which can be altogether equal to practical use, such as quality and endurance.

[0039] As mentioned above, although the blank for halftone phase shift photo masks of this invention, and the principles and those examples of a halftone phase shift photo mask have been explained, this invention is not limited to these but various deformation is possible for it.

[0040]

[Effect of the Invention] Since this invention consists of a film with which all the layers that constitute a halftone phase shift photo mask contain a chromium atom and a fluorine atom at least so that clearly from the above explanation Have sufficient conductivity and a charge up does not arise at the time of an electron beam lithography. (1) -- adjustment of permeability -- easy -- (2) -- Moreover, it is the halftone phase shift photo mask of chromium system multilayer structure with the feature that the permeability in (3) inspection wavelength is low enough, and the film for forming a shading field can be easily formed by the wet etching method from the chromium film in which patterning is possible. And at this time, no films which constitute the halftone phase shift film of multilayer structure are invaded by wet etching, but can make a cross section perpendicular.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing for explaining the process for manufacturing the blank for halftone phase shift photo masks of the example 1 by this invention.

[Drawing 2] It is drawing for explaining the first half of the process for manufacturing the halftone phase shift photo mask of the example 2 by this invention.

[Drawing 3] It is drawing for explaining the second half of the process for manufacturing the halftone phase shift photo mask of the example 2 by this invention.

[Description of Notations]

- 101 -- Synthetic quartz substrate
- 102 -- The 1st layer which constitutes a halftone phase shift film
- 103 -- The 2nd layer which constitutes a halftone phase shift film
- 104 -- Halftone phase shift film of two-layer structure
- 105 -- Chromium film for shading films
- 106 -- Blank for halftone phase shift photo masks with a shading film
- 201 -- Blank for halftone phase shift photo masks with a shading film
- 202 -- Halftone phase shift film
- 203 -- Shading film
- 204 -- Electron beam resist
- 205 -- Resist pattern
- 206 -- Electron beam resist
- 208 -- Halftone phase shift photo mask
- 207 -- Resist pattern
- 209 -- Resist pattern
- 210 -- Pattern with which the shading film and the halftone phase shift film lapped
- 211 -- Chromium film
- 212 -- Halftone phase shift film

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The halftone phase shift photo mask to which all the layers that constitute the aforementioned halftone phase shift film are characterized by the bird clapper from the film which contains a chromium atom and a fluorine atom at least in the halftone phase shift photo mask which has the pattern of the halftone phase shift film which consists of a multilayer on a transparent substrate.

[Claim 2] The halftone phase shift photo mask characterized by forming the 2nd pattern which consists of a shading film which does not contain a fluorine atom substantially on the 1st [ of the aforementioned halftone phase shift film ] pattern in a halftone phase shift photo mask according to claim 1.

[Claim 3] The halftone phase shift photo mask to which the aforementioned shading film is characterized by the bird clapper from a chromium film in a halftone phase shift photo mask according to claim 2.

[Claim 4] The blank for halftone phase shift photo masks to which all the layers that constitute the aforementioned halftone phase shift film are characterized by the bird clapper from the film which contains a chromium atom and a fluorine atom at least in the blank for halftone phase shift photo masks which has the halftone phase shift film which consists of a multilayer on a transparent substrate.

[Claim 5] The blank for halftone phase shift photo masks characterized by forming the shading film which does not contain a fluorine atom substantially on the aforementioned halftone phase shift film in the blank for halftone phase shift photo masks according to claim 4.

[Claim 6] The blank for halftone phase shift photo masks to which the aforementioned shading film is characterized by the bird clapper from a chromium film in the blank for halftone phase shift photo masks according to claim 5.

---

[Translation done.]

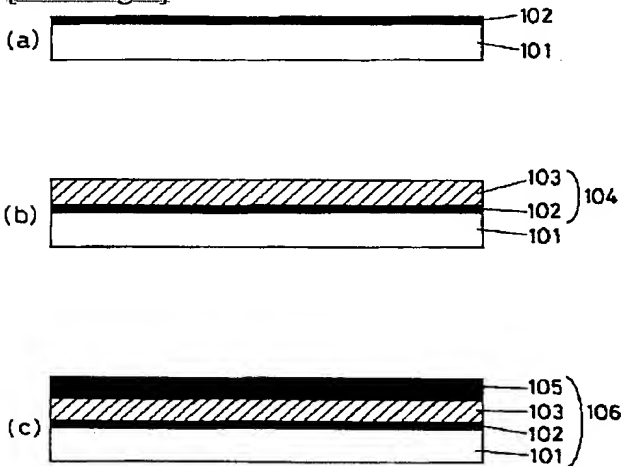
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

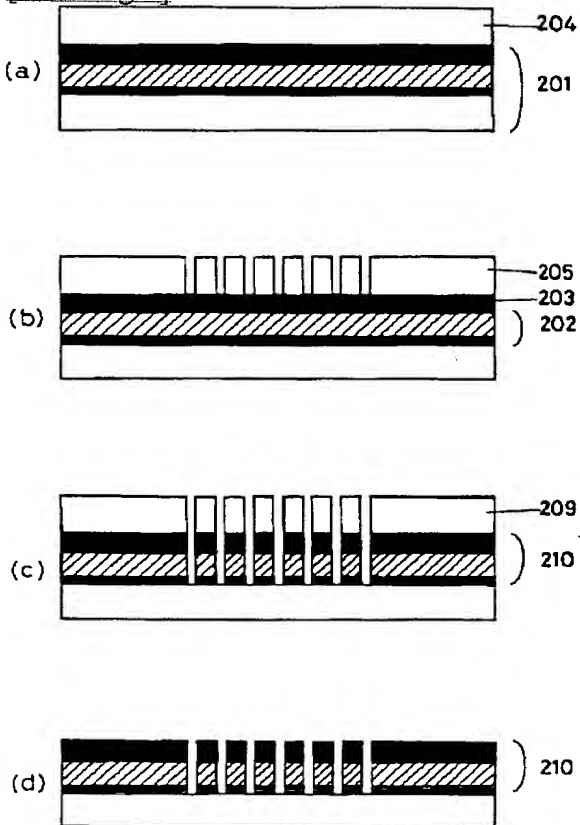
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

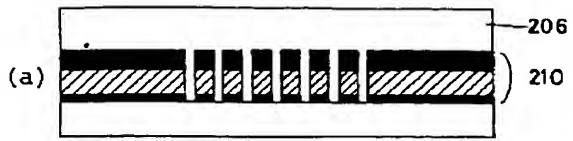
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 09-244212  
(43) Date of publication of application : 19. 09. 1997

(51) Int. Cl. G03F 1/08  
H01L 21/027

(21) Application number : 08-054795 (71) Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD  
(22) Date of filing : 12. 03. 1996 (72) Inventor : ITO NORITO  
MIKAMI TAKEKAZU  
MORI HIROSHI  
YOKOYAMA HISAFUMI  
FUJITA HIROSHI  
MIYASHITA HIROYUKI  
HAYASHI NAOYA

(54) HALFTONE PHASE SHIFT PHOTOMASK AND BLANK FOR HALFTONE PHASE SHIFT PHOTOMASK

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the etching of the layers in halftone phase shift films at the time of patterning the light shielding film to be formed on the halftone phase shift films by wet etching in the case the halftone phase shift films are composed of multilayered films of a chromium system.

SOLUTION: This blank for photomasks has a transparent substrate 101, the halftone phase shift films 104 of the multiple layers contg. at least chromium atoms and fluorine atoms in all the layers 102, 103 formed thereon and the light shielding film 105 which is further formed thereon and does not substantially contain fluorine atoms. This halftone phase shift mask is formed by patterning the blank described above.

